

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6 : G06K		(11) International Publication Number: WO 99/34315
		(43) International Publication Date: 8 July 1999 (08.07.99)
<p>(21) International Application Number: PCT/EP98/08452</p> <p>(22) International Filing Date: 22 December 1998 (22.12.98)</p> <p>(30) Priority Data: 97811029.4 29 December 1997 (29.12.97) EP</p> <p>(71) Applicant: SICPA HOLDING S.A. [CH/CH]; Avenue de Florissant 41, CH-1008 Prilly (CH).</p> <p>(72) Inventors: ROZUMEK, Olivier; Champ-Riond, CH-1609 St. Martin (CH). MÜLLER, Edgar; 28, avenue de Florimont, CH-1006 Lausanne (CH).</p> <p>(74) Agents: HEPP, Dieter et al.; Hepp, Wenger & Ryffel AG, Friedhalweg 3, CH-9500 WU (CH).</p>		<p>(81) Designated States: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Published <i>Without International search report and to be republished upon receipt of that report.</i></p>
<p>(54) Title: USE OF INORGANIC PARTICLES AND METHOD FOR MARKING AND IDENTIFYING A SUBSTRATE OR AN ARTICLE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The present invention relates to inorganic particles comprising at least two chemical elements in a predefined and analytically identifiable ratio. These particles are used as a marking means incorporated into or applied onto any desired article. They provide a high security potential against counterfeiting since the analysis depend on a combination of spatial as well as of chemical information. In a first step the information containing particle has to be localized by scanning electron microscopy and in a second step the ratio of elements is analysed using energy- or wavelength-dispersive X-ray analysis (SEM/EDX).</p>		

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-500244

(P2002-500244A)

(43)公表日 平成14年1月8日(2002.1.8)

(51)Int.Cl'	識別記号	F I	マークコード(参考)
C 0 9 D	11/00	C 0 9 D	11/00
B 4 1 M	3/14	B 4 1 M	3/14
B 4 2 D	15/10	B 4 2 D	15/10
	5 0 1		5 0 1 P
	5 3 1		5 3 1 B
C 0 9 D	7/12	C 0 9 D	7/12

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2000-526889(P2000-526889)
(86) (22)出願日	平成10年12月22日(1998.12.22)
(85)翻訳文提出日	平成12年6月29日(2000.6.29)
(86)国際出願番号	PCT/EP98/08452
(87)国際公開番号	WO99/34315
(87)国際公開日	平成11年7月8日(1999.7.8)
(31)優先権主張番号	97811029.4
(32)優先日	平成9年12月29日(1997.12.29)
(33)優先権主張国	欧州特許庁(E P)

(71)出願人	シクバ・ホールディング・ソシエテ・アノニム スイス国セアッシュ-1008 ブリリ, アヴニュ・ドゥ・フロリッサン 41
(72)発明者	ロズメク, オリヴィエ スイス国セアッシュ-1609 サン・マルタン, シャンーリヨン
(72)発明者	ミュラー, エドガー スイス国セアッシュ-1006 ローザンヌ, アヴニュー・ドゥ・フロリモン 28
(74)代理人	弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 無機粒子の使用、および支持体または物品を表示・識別するための方法

(57)【要約】

本発明は、少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の割合にて含んだ無機粒子に関する。これらの粒子は、所望の物品中に導入されるか、あるいは所望の物品上に施される表示用手段として使用される。これらの粒子は偽造に対して高いセキュリティ能力をもたらす。なぜなら分析が、空間配置情報と化学的情報との組合せに依存するからである。第1の工程にて情報含有粒子を走査電子顕微鏡法によって局在化させ、そして第2の工程にてエネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法を使用して元素の割合を分析する(SEM/EDX)。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の割合にて含んだ少なくとも1つのタイプの無機粒子の表示手段としての使用。

【請求項2】 前記無機粒子を、走査電子顕微鏡法によって局在化させることができる、請求項1記載の粒子の使用。

【請求項3】 前記無機粒子を、後方散乱電子検出法に基づいて局在化させることができる、請求項2記載の粒子の使用。

【請求項4】 化学元素の前記割合、走査電子顕微鏡を使用してのエネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法によって分析することができる、請求項1～3のいずれか一項に記載の粒子の使用。

【請求項5】 個々の粒子それぞれの体積が、実質的に $0.01\mu\text{m}^3$ ～ $10000\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成され、好ましくは $0.1\mu\text{m}^3$ ～ $1000\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成され、さらに好ましくは $1\mu\text{m}^3$ ～ $100\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成される、請求項1～4のいずれか一項に記載の粒子の使用。

【請求項6】 前記無機粒子が前記化学元素を非化学量論的な割合にて含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の粒子の使用。

【請求項7】 前記無機粒子が化学量論的な組成の化学元素からなる、請求項1～5のいずれか一項に記載の粒子の使用。

【請求項8】 前記粒子が結晶質である、請求項6または7のいずれかに記載の無機粒子の使用。

【請求項9】 前記結晶質粒子が、ガーネット構造を有する結晶、スピネル構造を有する結晶、ペロブスカイト構造を有する結晶、およびジルコン構造を有する結晶からなる群から選ばれる、請求項8記載の無機粒子の使用。

【請求項10】 前記結晶質粒子が、希土類元素および/またはイットリウムのオキシルフィド類の群から選ばれる、請求項8記載の無機粒子の使用。

【請求項11】 前記粒子が非晶質またはガラス質である、請求項6記載の無機粒子の使用。

【請求項12】 前記粒子が合金である、請求項6記載の無機粒子の使用。

【請求項13】 請求項1～12のいずれか一項に記載の粒子の、コーティン

グ用組成物および/または印刷用インキおよび/または紙および/またはセキュリティホイルおよび/またはカードおよび/またはファイバーおよび/またはパルク材料中への、加えられる組成物全体または材料全体の総重量を基準として0.0001～10重量%の範囲の量における、好ましくは0.001～1重量%の範囲の量における、さらに好ましくは0.01～0.1重量%の範囲の量における使用。

【請求項14】 前記粒子がさらに、ルミネセンス、磁性、赤外線吸収、無線周波数、および/またはマイクロ波共振という特性の1つ以上を有する、請求項1～13のいずれか一項に記載の無機粒子の使用。

【請求項15】 セキュリティ文書を表示するための、請求項1～14のいずれか一項に記載の無機粒子の使用。

【請求項16】 (a) 少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の非化学量論的な割合および/または化学量論的な割合にて含んでいて、実質的に $0.01\mu\text{m}^3$ ～ $10000\mu\text{m}^3$ の範囲内で、好ましくは $0.1\mu\text{m}^3$ ～ $1000\mu\text{m}^3$ の範囲内で、さらに好ましくは $1\mu\text{m}^3$ ～ $100\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成される個別粒子の体積を有する、少なくとも1種のタイプの無機粒子を供給する工程；

(b) 工程(a)において得られた無機粒子をコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキ中に導入する工程；

(c) 工程(b)において導入された無機粒子の少なくとも1種の化学元素を含んだ1種以上のカモフラージュ用化合物を所望により導入する工程；

(d) 工程(b)または(c)のコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキを支持体に施す工程；

を含む、支持体を表示するための方法。

【請求項17】 (a) 少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の非化学量論的な割合および/または化学量論的な割合にて含んでいて、実質的に $0.01\mu\text{m}^3$ ～ $10000\mu\text{m}^3$ の範囲内で、好ましくは $0.1\mu\text{m}^3$ ～ $1000\mu\text{m}^3$ の範囲内で、さらに好ましくは $1\mu\text{m}^3$ ～ $100\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成される個別粒子の体積を有する、少なくとも1種のタイプの無機粒子を供給する工程；

(b) 工程(a)の無機粒子をコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキ中に導入する工程；

- (c) 工程(b)において導入された無機粒子の少なくとも1種の化学元素を含んだ1種以上のカモフラージュ用化合物を所望により導入する工程;
 - (d) 工程(b)または(c)のコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキを支持体に施す工程;
 - (e) (a)において供給された各タイプの前記無機粒子の少なくとも1種の位置を、工程(d)において施されたコーティング用組成物および/または印刷用インキ内に、好ましくは走査電子顕微鏡法によって局在化させる工程; および
 - (f) 工程(e)において局在化された各無機粒子の化学元素の割合を、好ましくは走査電子顕微鏡を使用してのエネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法によって分析する工程;
- を含む、支持体を表示・識別するための方法。

【請求項18】 (a) 少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の非化学量論的な割合および/または化学量論的な割合にて含んでいて、実質的に $0.01 \mu\text{m}^3 \sim 10000 \mu\text{m}^3$ の範囲内で、好ましくは $0.1 \mu\text{m}^3 \sim 1000 \mu\text{m}^3$ の範囲内で、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}^3 \sim 100 \mu\text{m}^3$ の範囲内で構成される個別粒子の体積を有する、少なくとも1種のタイプの無機粒子を供給する工程;

(b) 工程(a)において得られた無機粒子を、物品、すなわちセキュリティホイル、紙、カード、またはファイバーを製造するのに使用される材料の少なくとも1種に導入する工程;

(c) 工程(b)において導入された無機粒子の少なくとも1種の化学元素を含んだ1種以上のカモフラージュ用化合物を所望により導入する工程;

(d) 各タイプの前記無機粒子の少なくとも1種の位置を、造形された物品、紙、セキュリティホイル、カード、またはファイバー内に、好ましくは走査電子顕微鏡法によって局在化させる工程; および

(e) 工程(d)において局在化された各無機粒子の化学元素の割合を、好ましくは走査電子顕微鏡を使用してのエネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法によって分析する工程;

を含む、物品を表示・識別するための方法。

【請求項19】 前記無機粒子が、後方散乱電子検出法を使用して局在化さ

れる、請求項17~19に記載の方法。

【請求項20】 請求項17~19に記載の表示手段を含んだ、好ましくは紙、カード、またはセキュリティホイルから造られるセキュリティ文書。

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は、少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の (predetermined) 割合にて含んだ無機粒子の使用、支持体 (substrate) を標識付けするための方法、ならびに支持体および/または物品を標識付け・識別する方法に関する。

【0002】

目視で区別可能な有機樹脂の少なくとも3つの有色層によって暗号が表される暗号化されたミクロ粒子、ならびに物品の偽造を防止するためにこれらの暗号化ミクロ粒子をタグおよび/またはセキュリティ表示 (security feature) として使用することが、既にDE 26 51 528 および米国特許第4,329,393号に記載されている。元来これらの粒子は、爆発物をその製造から爆発まで追跡できるように開発されたものである。これらのタグは、マイクロタガント (Microtaggant) またはマイクロトレース (Microtrace) という商品名で市販されている。

【0003】

層のカラーシーケンス (colour sequence) が唯一のコーディング表示 (coding feature) である場合、粒子サイズと粒子物質の選択によりこれらタグの用途が限定される。粒子サイズが30μm未満であることが多くの用途（特に、印刷用インキとその関連物品）に対する必要な要件である。印刷された表示物 (printed feature) 自体より大きな粒子を含む印刷用インキを使用した場合には、高度精細の線や図を得るのが困難である。有機ラミネートで造られた粒子は、所望の範囲のサイズに粉碎することは殆どできない。

【0004】

これら有機粒子のさらなる欠点は耐熱性が良くないことである。したがって、物品が火炎または熱に暴露されると、標識付けエレメント (tagging element) またはセキュリティ・エレメント (a security element) が破壊される。

【0005】

米国特許第5,670,239号は、物品を非局在化された形で表示するための組成物を開示しており、こうした組成物を使用することにより、これら物品の鍛造 (fo

rging) もしくは不適当な利用が困難になる。該組成物は、非遍在の (non-ubiquitous) 化学元素 (すなわち、多かれ少なかれ周期系の主族および亜族からの希土類元素) を含有する。さらに詳細に言うと、これらの元素は、3.69keV～76.315keVの範囲のX線K α ラインを有していて、元素の形態で存在していても、あるいは所望の化合物の形態で存在していてもよい。

【0006】

元素を含んだ組成物とそれらの濃度は、肉眼で識別することのできない非局在化された格納情報 (delocalized stored information) として機能する。情報項目 (例えば、暗号化された数字暗号や数字/文字の組み合わせ) は、一セットの特定の元素または化合物によって表示することができ、このときそれぞれの特定の元素または化合物が暗号のディジット (digit) を表しており、元素または化合物の濃度が当該ディジットの値 (例えば、数字または文字) を表している。該セツトに属する特定の元素または化合物が組成物中に存在しない場合、対応するディジットの値はゼロまたはブランクである。

【0007】

米国特許第5,670,239号は幾つかの欠点を示している。この表示方法はいずれにせよ、表示用組成物の元素に関し、表示されるバルク材料、コーティング、または印刷用インキ中の正確な濃度の検索を必要とする。これは、一般には溶液として供給される表示用元素が均一に分布されているかどうかに依存する。沈殿物を形成することなく、必要とされる全濃度範囲にわたってコーティング組成物中に均一に溶解する全ての所望元素の化合物を見出すことは、かなり困難である。

【0008】

さらに、固体物質の混合物を使用することは、粒子サイズや比重などにしたがって分離する固有の傾向をもつために除外される。

【0009】

さらなる欠点は、コーティングの可能な範囲が制限されることである。なぜなら、それぞれの特定の化学元素または化合物は、暗号のn-値ディジット (n-valued digit) を表示できるだけだからである。したがって、m特異的元素 (m specific elements) に対する全暗号化キャパシティ (total coding capacity) はn

で与えられる。暗号化キャパシティが制限されるのは、非局在化された暗号化システムにおいては化学的な情報だけが評価される、という事実によるためである。したがってこの暗号は、定量的な結果をもたらすことのできる充分に感度の高いいかなる分析法（すなわち、古典的な元素分析、X線蛍光分析、レーザーアブレーション-ICP-MSなど）によっても解読することができる。これにより、偽金作り（counterfeiter）に対する解読およびリバース・エンジニアリングが容易になる。

【0010】

米国特許第5,670,239号のさらなる欠点は、混乱要素（perturbing elements）に合わせた暗号化の感度が低いことである。別の理由から、暗号化のために使用される要素の1つ以上が、表示された物体中または物体上に偶然存在することがある。このことは、暗号化されたディジットの正確な読み出しを妨げる。逆の場合も同様に、特に希土類イオンの溶解性化合物が使用される場合には（可視領域または赤外領域のスペクトルにおいてしばしば蛍光を示す）、このタイプの暗号化が存在することによって他のセキュリティシステムの混乱が起こることがある。この種の干渉は、複数のセキュリティシステムを組み合わせなければならないセキュリティ文書の場合に起こりうる。

【0011】

したがって本発明の目的は、従来技術のもつ欠点を示さず、セキュリティ文書への適用に特に適した表示手段（marking means）を提供することにある。

【0012】

本発明の他の目的は、偽造または不適切な使用ができないよう物品を表示するための信頼できる法的ツール（forensic tool）を提供することにある。

【0013】

本発明のさらに他の目的は、現行のセキュリティシステム（特に、セキュリティ文書に対して使用されているもの）に適合性があって、自動化された機械認識に対して適する表示手段を提供することにある。

【0014】

本発明のさらに他の目的は、コーディングキャパシティを増大させることにあ

る。

【0015】

本発明のさらに他の目的は、リバース・エンジニアリングを困難にするような、そして通常利用可能な殆どの分析ツールによっては解読できないような暗号化(encryption) を提供することにある。

【0016】

本発明のさらに他の目的は、混乱要素の影響を受けにくい表示手段を提供することにある。

【0017】

本発明のさらに他の目的は、物品の単数または複数のベース材料 (base material or materials) との、あるいは表示しようとするコーティングまたは印刷用インキとの均一な混合物の形成に依存しない表示手段を提供することにある。

【0018】

これらの目的は、独立したクレームの特徴によって達成された。

【0019】

上記の目的は特に、少なくとも2種の化学元素を分析により識別可能な所定の割合にて含んだ少なくとも1つのタイプの無機粒子を表示手段として使用することによって解決された。

【0020】

これらの粒子は、物品中に表示手段として導入されるか、あるいは物品上に表示手段として施される。該無機粒子中の元素の特定割合（各タイプの粒子に対して特徴的である）が、暗号または暗号の一部を表す。

【0021】

こうした情報含有粒子は、後方散乱電子検出法 (backscattered electron detection) を使用して走査電子顕微鏡法 (scanning electron microscopy : SEM) によって局在化させることができる。

【0022】

したがって先ず最初の工程において、サイト (sites) 、すなわち情報が含まれている粒子を局在化させなければならない。情報含有粒子の局在化に次いで、

該粒子中に含まれている化学元素の割合を、エネルギー分散性X線分析法 (energy-dispersive X-ray analysis) または波長分散性X線分析法 (wavelength-dispersive X-ray analysis) (EDX) によって決定することができる。これら両方の工程 (すなわち、粒子の局在化とその分析) は同じSEM装置を使用して行う。本発明による表示の正しい暗号解読を、局在化のための顕微鏡法 (microscopy) と暗号読み取りのための元素分析とを組み合わせた分析法と結びつける。暗号化情報は少なくとも1個の局在化された粒子に濃縮させることによって、情報検索は均一なミキシング (homogeneous mixing) に依存しなくなる。このような表示を読み取る上では、SEM/EDXが現在実施可能な最良の方法である。SEM/EDXの場合、正しく読み取るには $0.01\mu\text{m}^3$ のオーダーの粒子体積で充分である。

【0023】

SEM/EDX分析法のさらなる有益な特性は、信頼性のある定量的結果を得る上で標準に依拠しているという点にある (A further beneficial property of SEM/EDX analysis method is its dependency upon standards in order to get reliable quantitative results.)。粒子中に存在する元素の量は、その特徴的なX線放射の強さから求められる。しかしながら、X線放射の強さは、厳密な励起条件 (すなわち励起用電子ビームのエネルギー) に依存する。励起用ビームのエネルギーは物質の密度の関数として多かれ少なかれ減衰されるので、分析は、類似の化学的性質をもつ標準的な物質に対して行わなければならない。このような標準物質がない場合は、定量的な結果が全く間違ったものとなることがある。セキュリティ用途においては、標準物質とそれらの正確な組成が表示のオーナー (the owner of the marking) には知られているが、偽造者には知られていない。したがって偽造者は間接的な形跡 (indirect evidence) に依拠しなければならず、このためSEM/EDX装置や実施用の物質合成設備 (a performing materials synthesis facility) を配置していてもその表示をコピーすることができない。

【0024】

表示用粒子はいかなる化学元素を含有していてもよい。特に有用なのは、周期表のセカンドハーフ (second half) の元素である。なぜなら、SEMに対し粒子の局在化を促進するからである。しかしながら、暗号化の目的に対しては、5以上

の原子番号を有するいかなる元素も使用することができる。それらの元素は、前記の検出装置と分析装置によって読み取ることができる。

【0025】

本発明において使用される暗号化用化合物は、非化学量論的結晶質化合物の中から、あるいは異なったタイプのガラス質物質の中から選択するのが好ましい。しかしながら、全く同じセキュリティポテンシャルがない場合、選択された用途を満足させるのは化学量論的結晶質化合物である。化学量論的化合物とは、ある決まった元素割合においてのみ存在する化合物である。炭酸カルシウム (CaCO_3)、石英 (SiO_2)、およびバライト (BaSO_4) などが化学量論的化合物の例である。

【0026】

非化学量論的結晶とは、微視的に整列した構造（すなわち、結晶構造と呼ばれる規則的な態様で原子が配列している）をもつ固体である。原子サイズや電荷ニュートラリティ (charge neutrality) 等の特定の一般則が考慮される場合、微視的配列を変化させる必要がなければ、特定の結晶構造はあるタイプの原子が別のタイプの原子で置き換えられにくい。このような構造タイプの例としては、スピネル (AB_2O_4)、ガーネット ($\text{A}_3\text{B}_2\text{C}_3\text{O}_{12}$ または $\text{A}_3\text{B}_2\text{O}_{12}$)、ペロブスカイト (ABO_3)、ランタニドオキシカルボン酸 ($\text{Y}, \text{Ln}, \text{O}_2\text{S}$ 、およびジルコン (ABO_4) などがある。ここで A、B、C は、結晶構造において見られる異なったタイプのサイトを表しており、これらのサイトは対応する金属イオンによって占有されていなければならない。 Ln はランタニド系列（すなわち、原子番号 57~71）を表している。これら全ての構造中の与えられたサイトは、単一のタイプの金属イオンで占有されていても、あるいは異なったタイプの化学的に類似の金属イオンで占有されていてもよい。例えば、化合物 Fe_3O_4 、 ZnFe_2O_4 、 $(\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x})\text{Fe}_2\text{O}_4$ 、および $\text{Co}(\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x)\text{O}_4$ はいずれもスピネル構造を有する。前記式中のパラメーター x は自由に選択することができる。すなわち、化学量論によって規定されない 1 つ以上の濃度比が存在する。本発明は、適切な情報含有粒子を具現化する上で、このタイプの化合物の存在に依るところが大きい。

【0027】

ガラスは非結晶質の固体物質であり、微視的配列が存在しないことを特徴とする。原子レベルでみると、ガラスの構造は液体の構造に似ている。したがってガラスを、室温において極めて高粘度の液体であると記述することができる。ガラスの組成は大幅に変えることができ、多様な追加金属イオンをガラス形成ベース物質中に導入(溶解)することができる。このようなガラス形成物質は、酸化物(B_2O_3 や SiO_2 等)、フッ化物(BeF_3 等)、および窒化物などの分野において知られている。ガラス組成物は、化学量論で規定される結晶構造をもたないので、非化学量論的な物質であると定義される。ガラスの形成において制約を及ぼす唯一のファクターは溶解性(すなわち、所望する全ての元素が单一の溶融体にて均一に混合しうるかどうか、また冷却中に均一状態を保持できるかどうか)である。本発明の表示目的を達成するには、かなり特殊なガラス(例えば、 Si 、 Ge 、 Al 、 La 、 Ta 、 Er 、および0を種々の元素割合にて含有するガラス)でも可能である。ガラスは所望の粒子サイズに粉碎することができるが、3~5 μm のオーダーの極めて微細な粒子を達成しようとする場合は、粉碎により高度の技術が必要とされる。

【0028】

他の実施態様においては、粒子は合金(例えば、アルニコ(alnico)、黄銅、および青銅など)である。

【0029】

いずれのタイプの粒子も、単独で使用することもできるし、あるいは所望の組合せにて使用することもできる。

【0030】

本発明の1つの実施態様によれば、情報含有粒子が、化学元素を非化学量論形態または化学量論形態にて含んだ重なり層からなる。

【0031】

無機粒子は、不規則形状の粒子および規則的形状の粒子を含めて、いかなる形状であってもよい。前記粒子のサイズは、実質的に0.1~30 μm の範囲であり、好ましくは0.5~10 μm の範囲であり、そしてさらに好ましくは1~5 μm の範囲である。“実質的に”とは、物質の総重量の80%以上が当該範囲内に入っているとい

うことを意味している。個々の粒子の体積は、実質的には $0.01\mu\text{m}^3\sim10000\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成され、好ましくは $0.1\mu\text{m}^3\sim1000\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成され、さらに好ましくは $1\mu\text{m}^3\sim100\mu\text{m}^3$ の範囲内で構成される。本発明の無機粒子は、前記粒子の安定な分散液を形成することができ、そして局在化と分析のために粒子を所定の場所に保持できるよういかなるキャリヤー媒体中にもブレンドすることができます。これらの粒子は、表示しようとする支持体に施されるコーティング用組成物および印刷用インキ中にブレンドするのが好ましい。好ましい実施態様においては、暗号化を人の目に対して不可視状態に保持しなければならない場合、電磁スペクトルの可視範囲において透明となるように皮膜形成キャリヤー媒体を選択する。さらなる応用モードにおいては、押出、キャスティング、射出成形、およびローリングなどによって所望の形を得ようとするバルク物質中に粒子を導入する。前記粒子を含んだコーティング用組成物または印刷用インキは、公知のいかなる方法によっても下側の支持体に施すことができる。こうした公知の方法としては、噴霧、はけ塗り、浸漬、および印刷などがある。印刷は、例えば凹版印刷法 (intaglio)、グラビア印刷法、オフセット印刷法、シルクスクリーン印刷法、活版印刷法 (letterpress)、フレキソ印刷法 (flexography)、およびこれらに関連した印刷法によって行うことができる。

【0032】

情報含有粒子はさらに、特に、重要文書、紙幣、および小切手などに対して、またセキュリティ文書、パスポート、および免許証などに対して、粉末コーティング用組成物やトナーだけでなく、紙、セキュリティホイル (security foils)、プラスチックシート、およびファイバー中にも導入することができる。情報含有粒子はさらに、クレジットカード、IDカード、アクセスカード、および権利を付与し、価値をもたらす他の全てのタイプのカードに使用することができる。

【0033】

信頼できる検知と分析に必要な粒子の有用な量は、粒子を加えようとする組成物全体または物質全体の総重量量を基準として $0.0001\sim10$ 重量%の範囲であり、好ましくは $0.001\sim1$ 重量%の範囲であり、さらに好ましくは $0.01\sim0.1$ 重量%の範囲である。

【0034】

前記粒子が、蛍光特性、磁気特性、IR吸収特性、高周波特性、および／またはマイクロ波共振特性 (microwave resonance-property) をさらに有しているときに偽造防止がより強固になる。コーティング用組成物および／または印刷用インキは、偽造や無許可取引を防止するために、また偽造文書の使用を防止するために、いかなるセキュリティ文書にも施すことができる。

【0035】

本発明による暗号の読み取りは、後方散乱電子検出器およびエネルギー分散性もしくは波長分散性のX線検出器を装備した、現在得られるいかなる走査電子顕微鏡 (SEM) によっても行うことができる。下記の例のデータは、同じ目的に対して区別せずに使用できる3つの異なった機器 (LEO 435VP、フィリップスXL30W、および日立S-3500N) から得られたものである。

【0036】

走査電子顕微鏡法においては、スポットサイズが5~10nmで電子エネルギーが1~30kVの極めて微細な集束電子ビームによってサンプルを走査する。この一次ビーム (primary beam) がサンプルに当たると、異なったタイプの二次放射 (secondary radiation) が生成され、この二次放射を適切な装置によって検出することができる。対応する検出器強度を走査電子ビームの座標の関数としてプロットすると、SEM図 (SEM picture) が得られる。電子エネルギーとサンプルの密度に応じて、一次ビームは、多かれ少なかれサンプル物質中に浸透していく。例えば、20keVのビームは約5~8μmにて有機インキマトリックス中に浸透していく。

【0037】

最も重要なタイプの二次放射は、

- (i) 二次電子 (secondary electrons)。すなわち、一次ビームの電子と衝突した後に放出されるサンプル物質の電子。二次電子は低いエネルギー(50eV未満)を有し、したがってサンプルの表面から逃げることができる。その結果、二次電子の検出により、サンプルの表面地形画像 (a surface topographic image) [”地形コントラスト (topographic contrast) ”] が得られる。
- (ii) 後方散乱電子。すなわち、サンプル原子の核またはコアにて散乱される一

次ビームの電子。後方散乱電子は、一次ビームのエネルギーとほぼ同等の高いエネルギーを有しており、浸透したサンプル体積の全体から逃げることができる。原子の電子散乱エネルギーがその原子番号とともに増大するので、後方散乱電子がサンプルの化学的性質を画像化（“化学的コントラスト（chemical contrast）”）する。

(iii) 一次ビームの電子と衝突した後に、サンプル原子の空の電子殻が再充填されることから生じるX線。各原子はそれぞれ、K、L、M等のライン系列からなる特徴的なX線スペクトルを放出する。こうしたX線スペクトルは、サンプル中にある特定の化学元素が存在しているかどうかを結論付けるのに使用できるだけでなく、比較となる標準が得られれば、その相対量を決定するのにも使用できる。受けるX線放射の強度は、励起用一次電子ビームのエネルギーに著しく依存するだけでなく、X線の通路にX線吸収物質が存在するかどうかにも依存する。一般には、走査電子ビームエネルギーは、観察しようとする放射線エネルギーの少なくとも約2倍でなければならず、また2keV未満のエネルギーを有する放射線は、有機インキマトリックスにおいて既に吸収損失を起こしているであろう。SEM操作における有用な一次ビームエネルギーは20keVである。これらの条件下においては、ほぼ臭素(原子番号)までの元素はK-ラインに関して決定できるのが好ましいが、ルビジウムからビスマスまでの元素(原子番号37~83)はL-ラインに関して決定されなければならない。後者のグループのより重い元素の場合はM-ラインもある程度重要であり、M-ラインは、アクチニドの測定に対して機能するのが好ましい。算出に対しては、K-ライン、L-ライン、およびM-ライン系列のピーク面積を別々に積分して求め、機器に特異的な算出法にしたがって考慮に入れて算出する。

【0038】

下記に図面と実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明がこれらの図面と実施例によって限定されることはない。

【0039】

図1~4には、後方散乱電子検出法を使用しての、SEMによる情報含有粒子の局在化が示されている。これらケースにおける無機粒子の組成は $(Y_{(2-u-v-w-x)}Nd_{u}Gd_{v}Er_{w}Yb_{x})O_2S$ であった。

【0040】

図6は、本発明にしたがって無機粒子に関して得られた、SEM/EDX分析の表を示している。1番目のカラムは、機器の内部標準化と標準粒子の元素割合に対するアルゴリズム(前記標準のオーナーにだけ利用可能である)を使用して、図4の正味の粒子に関して得られたSEM/EDXの結果を示している。カラム2、3、および4は、2種の異なった凹版印刷インキ中にそれぞれ1%と0.1%の濃度にて存在するマーカーの個々の結晶に対するSEM/EDXの結果を示している。これらの分析は、これらインキの通常の印刷に対して行った。

【0041】

本発明によるこの種の表示の暗号化能力アップ、ならびに混乱元素に対する抵抗性とリバース・エンジニアリングの試みに対する抵抗性は、下記の例で実証される。

例：

暗号化用粒子 P1:	$(Y_{1.6}Nd_{0.2}Gd_{0.2}) O_2S$
暗号化用粒子 P2:	$(Y_{1.0}Gd_{0.6}Yb_{0.4}) O_2S$
暗号化用粒子 P3:	$(Y_{1.3}Nd_{0.1}Gd_{0.4}Yb_{0.2}) O_2S$
カモフラージュ用物質 C1:	La_2O_3
カモフラージュ用物質 C2:	Gd_2O_3

本発明によれば、P1とP2の1:1混合物を使用して達成される暗号化は、P3を使用して達成される暗号化と区別することができる。米国特許第5,670,239号では、これら2つのケースが区別できない。このことは、本発明による表示手段の暗号化能力がより高いことを示している。

【0042】

P1とカモフラージュ用物質C1との1:1混合物を使用して達成される暗号化は、本発明によれば、 $(Y_{1.6}Nd_{0.2}Gd_{0.2})$ という元素割合を有するものとして容易に解読される。実際、 $(Y_{1.6}Nd_{0.2}Gd_{0.2}) O_2S$ 粒子の1つの結晶を局在化させ、それを分析するのに充分である。米国特許第5,670,239号はさらに La_2O_3 を考慮しているので、このケースにおける全体としての元素割合は $(La_{1.0}Y_{0.8}Nd_{0.1}Gd_{0.1})$ となる。これはさらに、古典的な元素分析、X線蛍光分析、およびレーザー-ア

プレーション (Ablation) - ICP-MSなどを使用して得られる組成割合でもあり、このことは本発明の表示手段がリバース・エンジニアリングに対して高い抵抗性をもつことを示している。

【0043】

P1とカモフラージュ用物質C2との混合物を使用して達成される暗号化に対しても同じことが当てはまる。SEM/EDXでは、なお暗号を正しく読み取ることができ、他の分析法では、ガドリニウムの含有量が全く間違ったものとなる。このことは、本発明による暗号化が、暗号化された物品中または物品上に別の理由で存在することがある混乱元素に対して頑丈であることを示している。一方、偽造者を惑わすために、わざとカモフラージュ用物質を加えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は、凹版印刷インキ中に導入された本発明の非化学量論的な情報含有無機結晶質粒子の、後方散乱電子検出法（“化学的コントラスト”）によるSEM図を示している。

【図2】

図2は、光学可変性シルクスクリーン印刷インキ中の、本発明の幾つかの非化学量論的な情報含有無機結晶質粒子のSEM図を示している。

【図3】

図3は、光学可変性凹版印刷インキ中の、図2と同じ粒子のSEM図を示している

【図4】

図4は、後方散乱電子検出法によって可視化された、バルク量の非化学量論的な情報含有無機結晶質粒子のSEM図を示している。

【図5】

図5は、図2において局在化されている非化学量論的な結晶質粒子の1つのエネルギー分散性X線スペクトルを示している。

【図6】

図6は、本発明の無機粒子に関して得られたSEM/EDX分析の表である。

【図7】

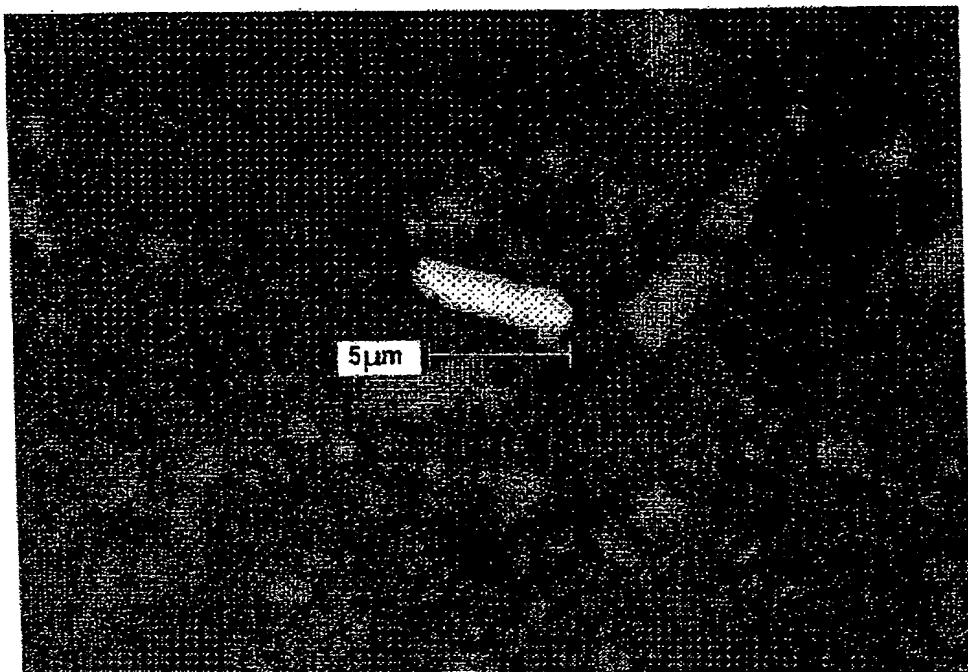
図7は、本発明によるガラスタイルの情報含有無機粒子のSEM図を示している。

【図8】

図8は、図7の粒子の1つのエネルギー分散性X線スペクトルを示している。化学組成は ($\text{GeO}_2\text{-SiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Er}_2\text{O}_3\text{-Ta}_2\text{O}_5$) である。

【図1】

FIG. 1



【図2】

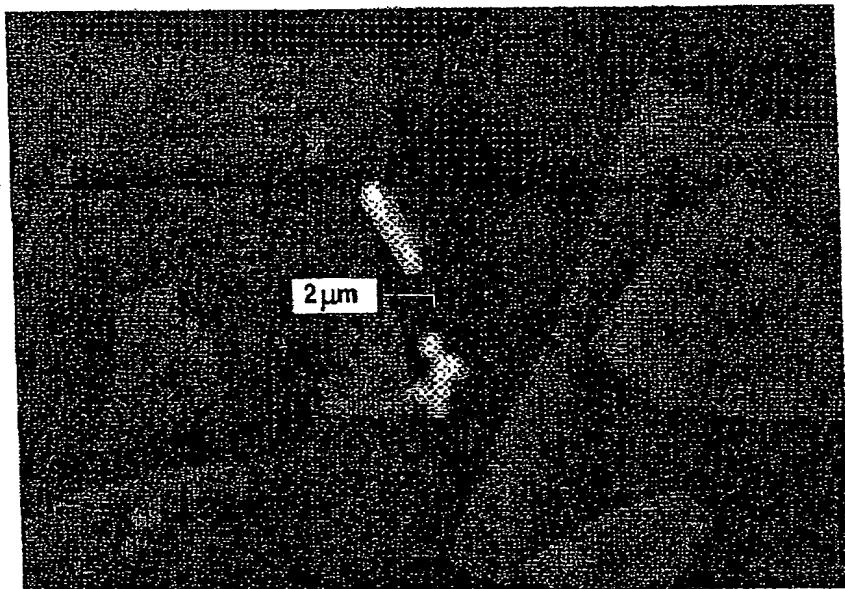


FIG. 2

【図3】

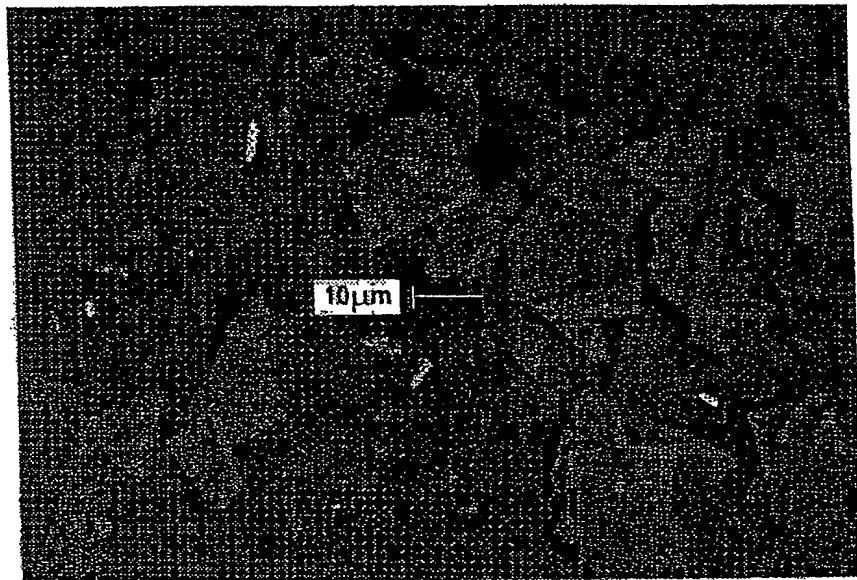


FIG. 3

【図4】

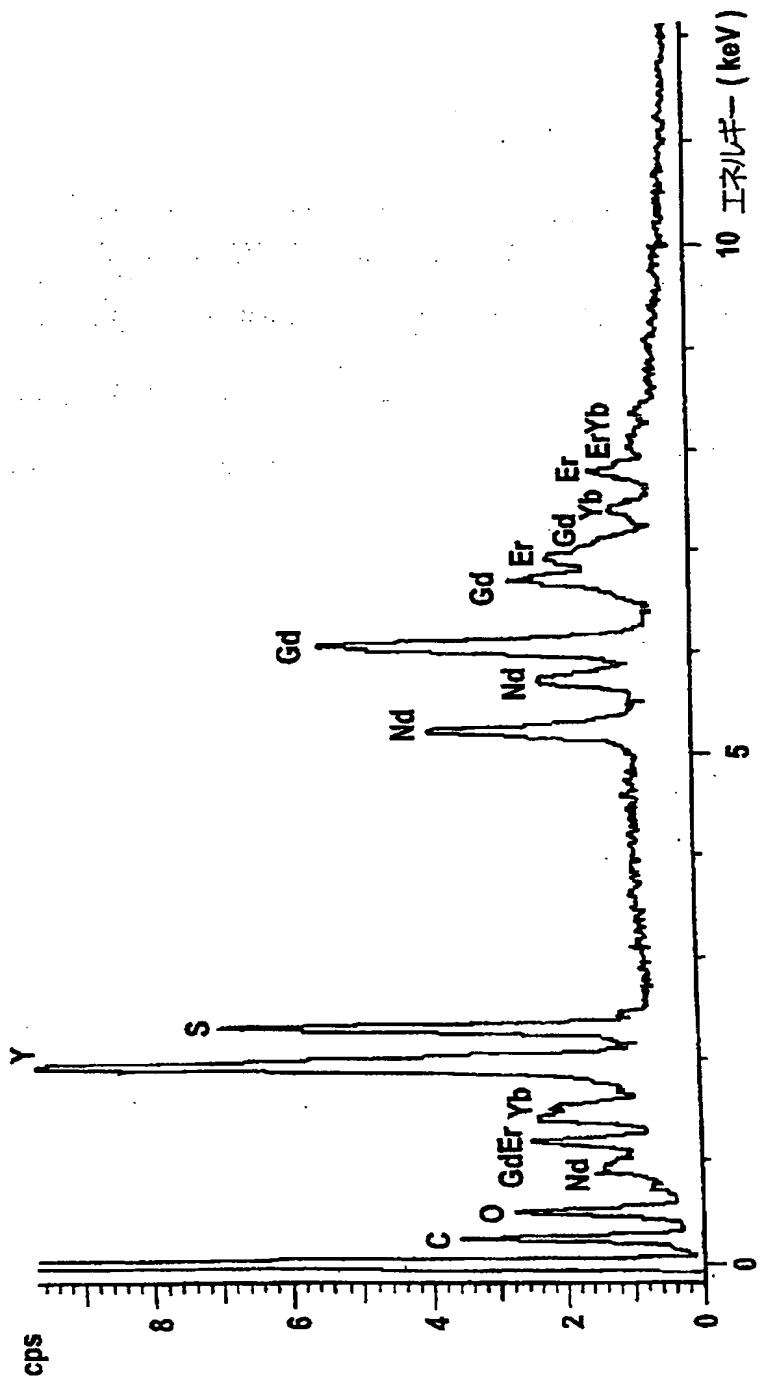


FIG. 4

BEST AVAILABLE COPY

[図5]

[FIG. 5]



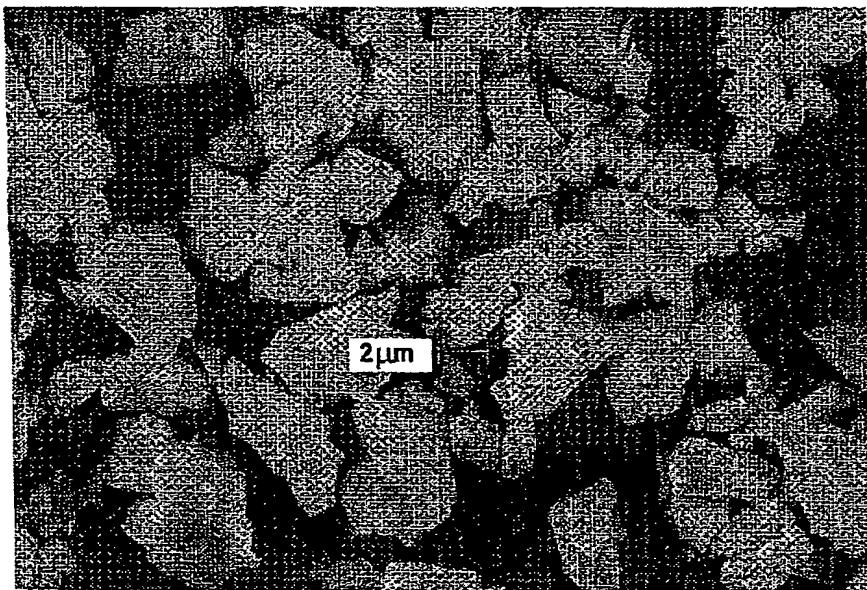
【図6】

表示用組成物りレク物質の SEM/EDX分析		凹版印刷インキ！中の 1% の表示用組成物の SEM/EDX分析		凹版印刷インキ！中の 1% の表示用組成物の SEM/EDX分析	
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$	47.43	43.35	44.03	47.22	
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{S}$	13.17	14.42	15.72	13.07	
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$	22.72	27.14	25.11	24.59	
$\text{Er}_2\text{O}_3\text{S}$	9.29	9.17	8.34	10.66	
$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$	7.40	5.91	6.81	4.46	
	100.01	99.99	100.01	100.00	

【FIG. 6】

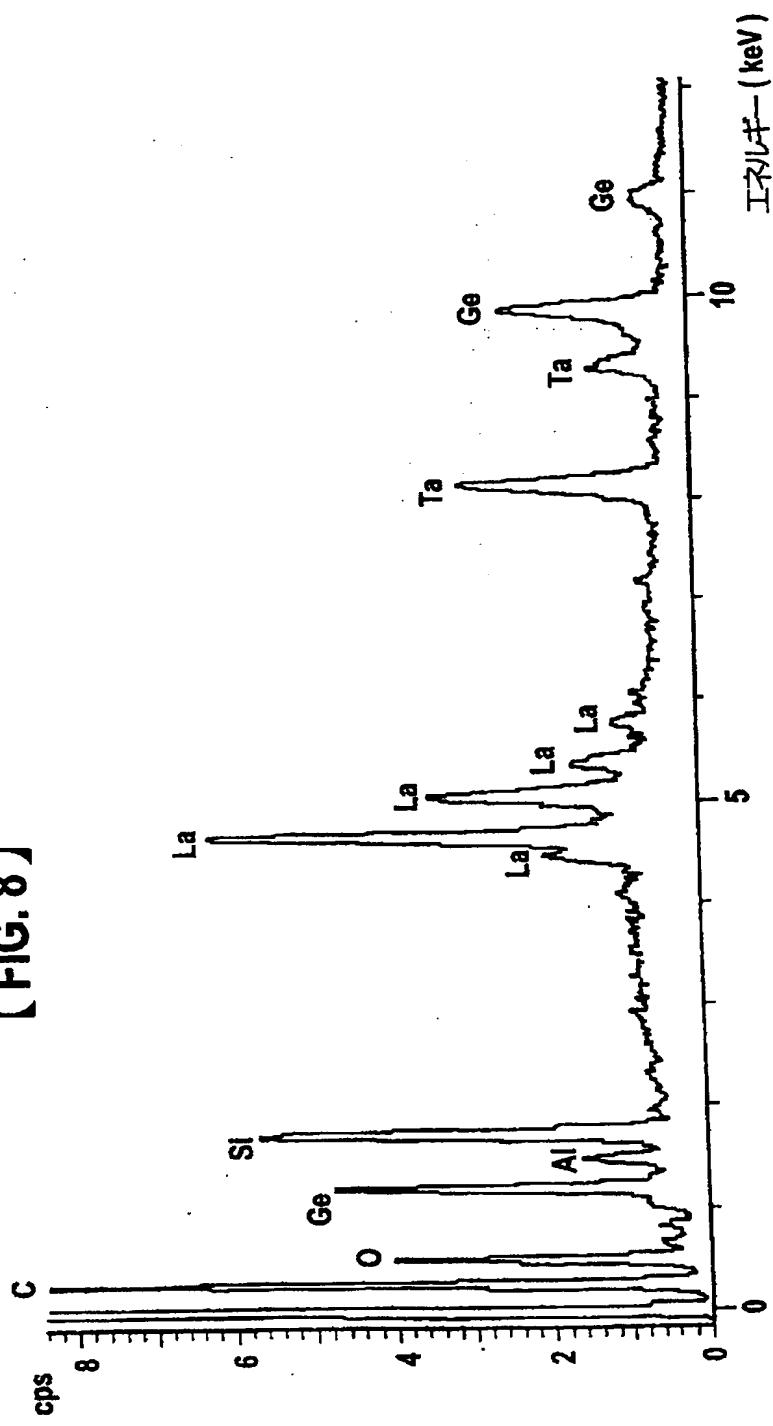
【図7】

FIG. 7



【図8】

[FIG. 8]



【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年2月21日(2000.2.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1つの所定割合の少なくとも2種の化学元素を含んだ少なくとも1種の無機粒子の、キャリヤー媒体中の表示手段としての使用であって、このとき前記所定割合が暗号もしくは暗号の一部を表わし、前記粒子が、前記所定割合の分析ができるよう前記キャリヤー媒体中の適所に保持される前記使用。

【請求項2】 前記粒子を走査電子顕微鏡法によって局在化させる、請求項1記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項3】 前記無機粒子を後方散乱電子検出法に基づいて局在化させる、請求項2記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項4】 化学元素の前記割合が、走査電子顕微鏡を使用してのエネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法によって分析される、請求項1～3のいずれか一項に記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項5】 前記粒子の体積が実質的に $0.01\mu\text{m}^3$ ～ $10000\mu\text{m}^3$ の範囲内であり、好ましくは $0.1\mu\text{m}^3$ ～ $1000\mu\text{m}^3$ の範囲内であり、さらに好ましくは $1\mu\text{m}^3$ ～ $100\mu\text{m}^3$ の範囲内である、請求項1～4のいずれか一項に記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項6】 前記粒子が前記化学元素を非化学量論的な割合にて含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項7】 前記粒子が化学量論的な組成の化学元素からなる、請求項1～5のいずれか一項に記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項8】 前記粒子が結晶質である、請求項6または7のいずれか一項に

記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項9】 前記結晶質粒子が、ガーネット構造を有する結晶、スピネル構造を有する結晶、ペロブスカイト構造を有する結晶、およびジルコン構造を有する結晶からなる群から選ばれる、請求項8記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項10】 前記結晶質粒子が、希土類元素および/またはイットリウムのオキシルフィド類の群から選ばれる、請求項8記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項11】 前記粒子が非晶質またはガラス質である、請求項6記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項12】 前記粒子が合金である、請求項6記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項13】 前記粒子がさらに、ルミネセンス、磁性、赤外線吸収、無線周波数、および/またはマイクロ波共振という特性の1つ以上を有する、請求項1～12のいずれか一項に記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項14】 セキュリティ文書を表示するための、請求項1～13のいずれか一項に記載の少なくとも1種の粒子の使用。

【請求項15】 請求項5～13に記載の粒子を含むコーティング用組成物および/または印刷用インキおよび/または紙および/またはセキュリティホイルおよび/またはカードおよび/またはファイバーであって、このとき前記粒子中の少なくとも2種の化学元素の所定割合が表示特徴として使用され、前記粒子が、それを加える組成物全体または材料全体の総重量を基準として0.0001～10重量%の範囲の量にて、好ましくは0.001～1重量%の範囲の量にて、さらに好ましくは0.01～0.1重量%の範囲の量にて含まれる、前記のコーティング用組成物および/または印刷用インキおよび/または紙および/またはセキュリティホイルおよび/またはカードおよび/またはファイバー。

【請求項16】 (a) 分析により識別可能な特徴を有する少なくとも1つの表示を供給する工程、このとき前記表示は、少なくとも2種の化学元素を有する少なくとも1種の無機粒子を所定の非化学量論割合および/または化学量論割合にて含み、前記化学元素の所定割合が暗号もしくは暗号の一部を表示特徴として表

わす;

- (b) 工程(a)の前記無機粒子をコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキ中に導入する工程;
- (c) 前記所定割合の一部を形成する化学元素の少なくとも1種を含んだ1種以上のカモフラージュ用化合物を前記粒子中に導入する工程; および
- (d) 工程(b)または(c)のコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキを支持体に施す工程;
を含む、物品を表示するための方法。

【請求項17】 (a) 分析により識別可能な特徴を有する少なくとも1つの表示を供給する工程、このとき前記表示は、少なくとも2種の化学元素を有する少なくとも1種の無機粒子を所定の非化学量論割合および/または化学量論割合にて含み、前記化学元素の所定割合が暗号もしくは暗号の一部を表示特徴として表わす;

- (b) 工程(a)の無機粒子をコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキ中に導入する工程;
- (c) 工程(b)において導入された前記粒子における前記所定割合の一部を形成する化学元素の少なくとも1種を含んだ1種以上のカモフラージュ用化合物を所望により導入する工程;
- (d) 工程(b)または(c)のコーティング用組成物、好ましくは印刷用インキを物品に施す工程;
- (e) 工程(a)において供給された前記粒子の位置を、工程(d)において得られた施されたコーティング用組成物および/または印刷用インキ中に、好ましくは走査電子顕微鏡法によって局在化させる工程; および
- (f) 前記粒子を工程(e)において局在化された位置に保持することによって前記粒子中の化学元素の割合を分析する工程、このとき前記分析は、走査電子顕微鏡を使用して、エネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法によって行うのが好ましい;
を含む、物品を表示および識別するための方法。

【請求項18】 (a) 分析により識別可能な特徴を有する少なくとも1つの

表示を供給する工程、このとき前記表示は、少なくとも2種の化学元素を有する少なくとも1種の無機粒子を所定の非化学量論割合および/または化学量論割合にて含み、前記化学元素の所定割合が暗号もしくは暗号の一部を表示特徴として表わす；

- (b) 工程(a)の無機粒子を、物品、セキュリティホイル、紙、カード、またはファイバーの製造に使用される物質の少なくとも1つの中に導入する工程；
- (c) 工程(b)において導入された前記粒子における前記所定割合の一部を形成する化学元素の少なくとも1種を含んだ1種以上のカモフラージュ用化合物を所望により導入する工程；
- (d) 工程(a)において供給された前記粒子の位置を、成形された物品、紙、セキュリティホイル、カード、またはファイバー中に、好ましくは走査電子顕微鏡法によって局在化させる工程；および
- (e) 工程(d)において局在化された前記粒子をその位置に保持することによって前記粒子中の化学元素の割合を分析する工程、このとき前記分析は、走査電子顕微鏡を使用して、エネルギー分散性X線分析法または波長分散性X線分析法によって行うのが好ましい；

を含む、物品を表示および識別するための方法。

【請求項19】 前記粒子を後方散乱電子検出法を使用して局在化させる、請求項17～18に記載の方法。

【請求項20】 個々の粒子の体積が実質的に $0.01 \mu\text{m}^3$ ～ $10000 \mu\text{m}^3$ の範囲内で構成され、好ましくは $0.1 \mu\text{m}^3$ ～ $1000 \mu\text{m}^3$ の範囲内で構成され、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}^3$ ～ $100 \mu\text{m}^3$ の範囲内で構成されることを特徴とする、請求項17～19のいずれか一項に記載の方法。

【請求項21】 請求項16～20に記載の方法にしたがって製造される表示手段を含む、好ましくは紙、カード、またはセキュリティホイルから造られるセキュリティ文書。

【請求項22】 分析により識別可能な特徴をもつ表示を含んだ物品であって、前記表示が、少なくとも2種の化学元素を有する無機粒子を所定割合にて含み、このとき前記化学元素の前記所定割合が、暗号もしくは暗号の一部を前記表

示の特徴として表わし、前記無機粒子が請求項9～12にしたがって使用される粒子から選ばれる前記物品。

【請求項23】 前記表示が前記物品上の層中に含まれることを特徴とする、請求項22記載の物品。

【手続補正書】

【提出日】平成13年3月7日(2001.3.7)

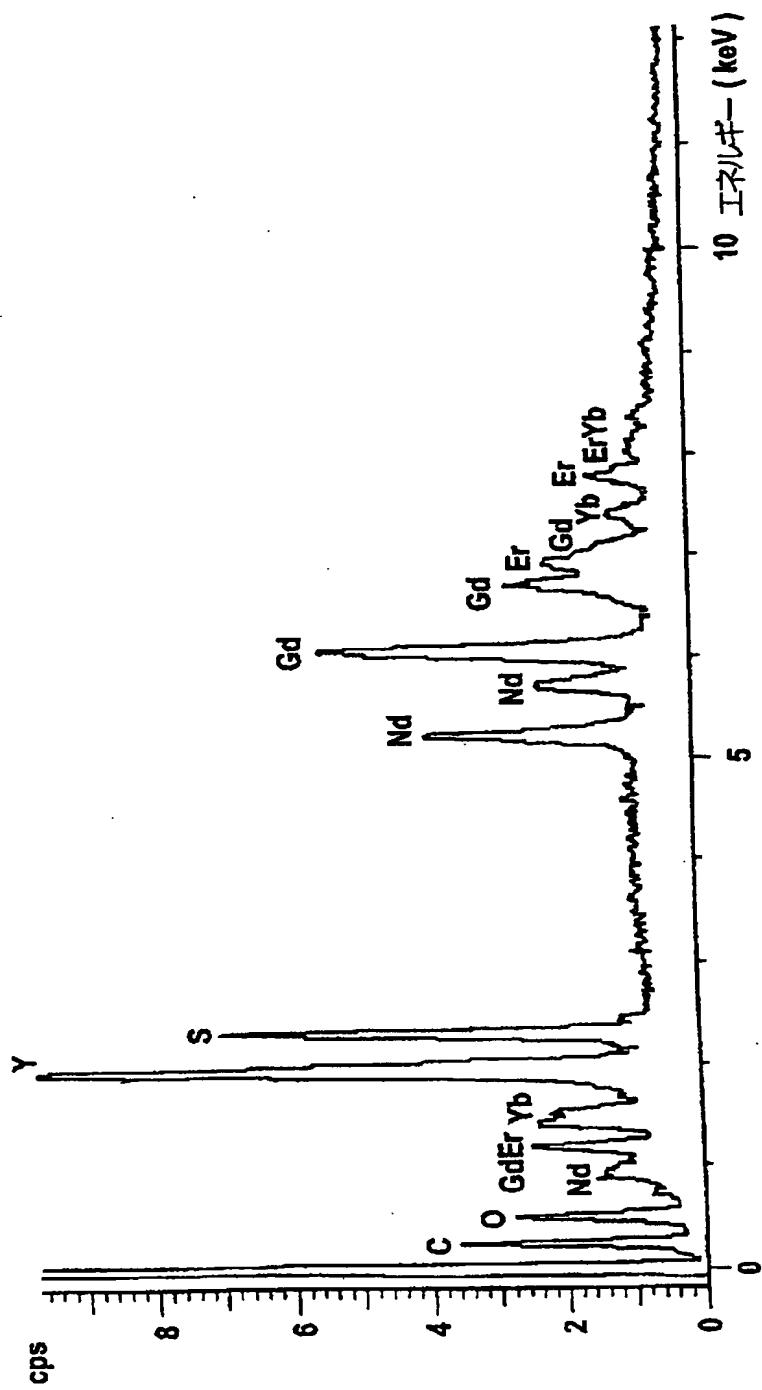
【手続補正1】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】



【手続補正2】

【補正対象書類名】 図面

【補正対象項目名】 図6

【補正方法】 変更

【補正内容】

表示用組成物りリフレク物質の SEM/EDX分析	凹版印刷インキ！中の 1% の表示用組成物の SEM/EDX分析	凹版印刷インキ！中の 1% の表示用組成物の SEM/EDX分析	凹版印刷インキ！中の 1% の表示用組成物の SEM/EDX分析
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}$	47.43	43.35	44.03
$\text{Nd}_2\text{O}_3\text{S}$	13.17	14.42	15.72
$\text{Gd}_2\text{O}_3\text{S}$	22.72	27.14	25.11
$\text{Er}_2\text{O}_3\text{S}$	9.29	9.17	8.34
$\text{Yb}_2\text{O}_3\text{S}$	7.40	5.91	6.81
	100.01	99.99	100.01
			100.00

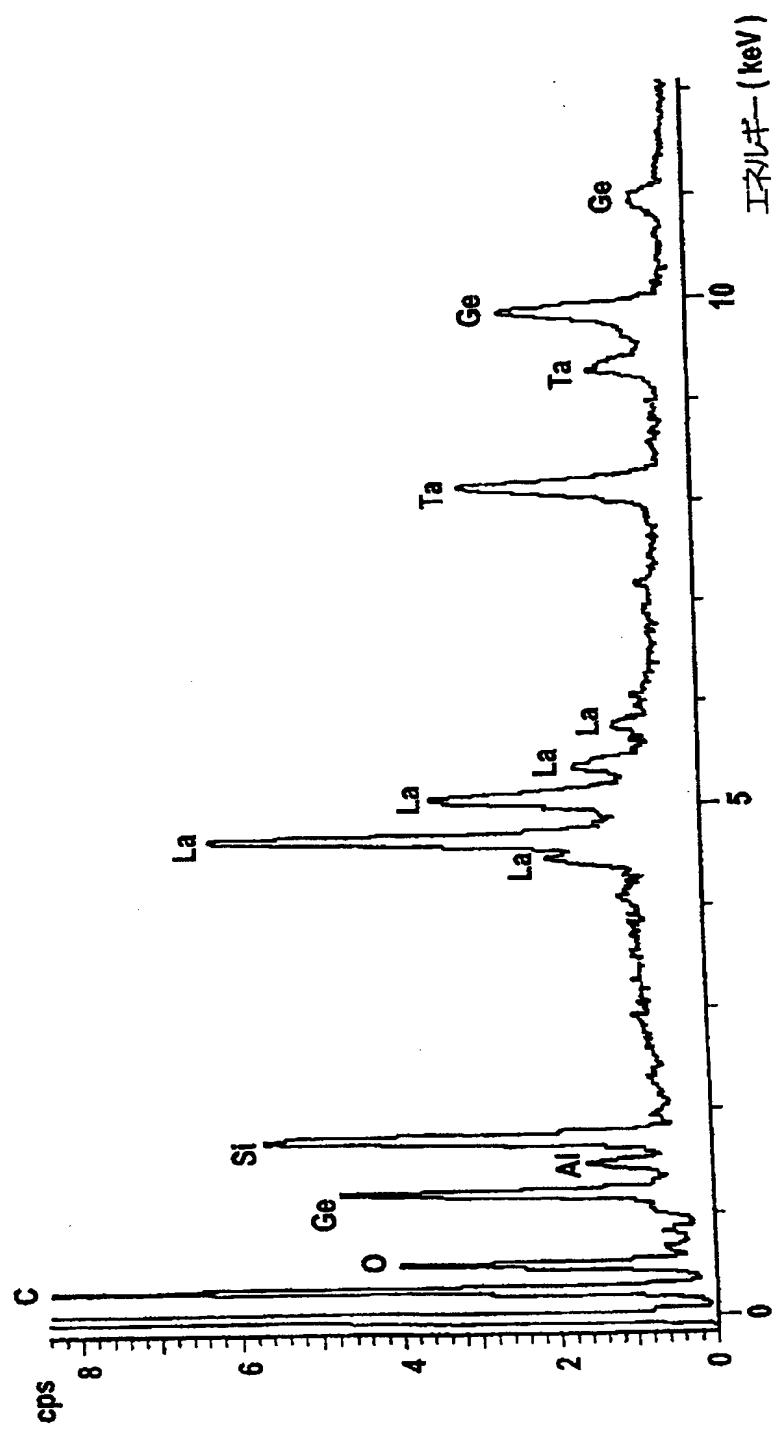
【手続補正3】

【補正対象書類名】図面

【補正対象項目名】図8

【補正方法】変更

【補正内容】



[国際調査報告]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		b National Application No PCT/EP 98/08452
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C09D11/00 B41M3/14 B42D15/00 G06K19/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C09D B41M B42D G06K		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 96 10055 A (COLOR PLASTIC CHEMIE ALBERT SCHLEBERGER) 4 April 1996 see page 1, paragraph 1 see page 3, paragraph 1 see page 3, line 32 - page 4, line 9 see page 6, paragraph 3 see page 7, paragraph 2	1,4-8,18
X	DE 195 41 027 A (DAIMLER-BENZ) 5 February 1997 * Whole document *	1,4,7,8, 13,14,16
A	DE 39 35 207 A (DORNIER) 2 May 1991	1
A	US 4 131 064 A (FREDERICK M. RYAN) 26 December 1978	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the (international) filing date		
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 21 June 1999	Date of mailing of the international search report 25/06/1999	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2940, TX. 31 651 epo nl. Fax (+31-70) 340-3016	Authorized officer Girard, Y	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 98/08452

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9610055	A	04-04-1996	DE 4434815 A CN 1166848 A EP 0783544 A JP 10506661 T	04-04-1996 03-12-1997 16-07-1997 30-06-1998	
DE 19541027	A	06-02-1997	EP 0771859 A JP 9187728 A	07-05-1997 22-07-1997	
DE 3935207	A	02-05-1991	NONE		
US 4131064	A	26-12-1978	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(51) Int.CI. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ド(参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	
D 2 1 H 21/40		D 2 1 H 21/40	
G 0 6 K 19/06		G 0 6 K 19/06	
(81)指定国 E P (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, I T, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ , CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, K E, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), EA(AM , AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM) , AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, D K, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR , HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, L U, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO , NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, U G, UZ, VN, YU, ZW			